



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 573 316 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **93401080.2**

(51) Int. Cl.⁵ : **C10G 11/18, C10G 51/02**

(22) Date de dépôt : **26.04.93**

Amended claims in accordance with Rule 86 (2) EPC.

(30) Priorité : **07.05.92 FR 9205714**

(43) Date de publication de la demande :
08.12.93 Bulletin 93/49

(84) Etats contractants désignés :
DE ES GB IT

(71) Demandeur : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
4, avenue de Bois Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeur : **Galtier, Pierre**
Centre Hospitalier Mont Salomon, B.P. 127
F-38209 Vienne Cedex (FR)
Inventeur : **Franckowiak, Sigismond**
4 rue Auguste Donna
F-38200 Vienne (FR)
Inventeur : **Pontier, Renaud**
Le Village, Luzinay
F-38200 Vienne (FR)
Inventeur : **Bonifay, Régis**
21, rue de l'Alma
F-92600 Asnières (FR)
Inventeur : **Gauthier, Thierry**
13, Allée des Muses
F-69230 Saint Genis Laval (FR)

(74) Mandataire : **Andreeff, François**
INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE 4, avenue
de Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

(54) **Procédé et dispositif de craquage catalytique dans deux zones réactionnelles successives.**

(57) L'invention concerne un procédé de craquage catalytique, et le dispositif associé, dans lequel la réaction de craquage se déroule dans deux zones réactionnelles successives sensiblement verticales, la charge (25) étant introduite dans la première zone (27) où elle circule du haut vers le bas, puis au moins une partie du produit obtenu étant introduite dans une seconde zone réactionnelle (28) où elle circule de manière ascendante. Une phase hydrocarbonée supplémentaire (33) est avantageusement introduite dans le produit entrant dans la seconde zone.

L'invention s'applique particulièrement aux charges lourdes, avec un dispositif en U.

EP 0 573 316 A1

La présente invention concerne un procédé et un dispositif pour le craquage catalytique de charges d'hydrocarbures.

On sait que l'industrie pétrolière utilise de façon usuelle des procédés de craquage dans lesquels les molécules d'hydrocarbures à poids moléculaire et à point d'ébullition élevés sont scindées en molécules plus petites à point d'ébullition plus faible.

Dans les procédés de craquage catalytique récents, décrits par exemple dans le brevet EP-A-291253, la réaction de craquage a lieu dans une enceinte allongée de section sensiblement circulaire, le catalyseur étant admis à la partie inférieure de l'enceinte ainsi que la charge hydrocarbonée préalablement atomisée. La mise en contact de la charge avec le catalyseur chaud permet de vaporiser les hydrocarbures qui entraînent alors le catalyseur vers la partie supérieure de la zone réactionnelle, l'introduction d'un fluide d'entraînement aidant le mouvement ascendant.

Il est donc nécessaire de vaporiser convenablement la charge dans de tels procédés. En effet, il serait préjudiciable, pour l'obtention de produits de craquage à point d'ébullition inférieur à celui de la charge, que cette charge atomisée se retrouve au contact de catalyseur ayant déjà cédé une grande partie de sa chaleur. Non seulement le rendement de la réaction s'en trouverait affecté, mais le rétomélange du catalyseur provoquerait également une formation supplémentaire de coke.

En partie pour limiter ces inconvénients, il a été conçu des procédés de craquage catalytique dans lesquels on opère avec un milieu réactionnel en écoulement descendant. Le catalyseur est alors introduit dans la partie supérieure de la zone réactionnelle et la charge hydrocarbonée atomisée est injectée dans la même partie mais dans l'écoulement descendant du catalyseur (documents de brevets US-A-4,385,985 et EP-A.254.333).

Le produit de réaction est ensuite soumis à une séparation, par exemple dans un cyclone, de façon à obtenir d'une part une phase gazeuse hydrocarbonée et, d'autre part, le catalyseur. Le catalyseur est régénéré puis au moins en partie recyclé vers le réacteur de craquage.

Ces procédés à écoulement descendant donnent toute satisfaction au niveau réactionnel, mais leur utilisation pose des problèmes. Un inconvénient réside dans la séparation solide/gaz, qui, du fait de la concentration importante du catalyseur dans le milieu réactionnel, nécessite des appareils spécifiquement adaptés pour une efficacité convenable. Par ailleurs, les installations industrielles comportent généralement une enceinte de réaction à écoulement ascendant. Les modifications importantes et onéreuses à apporter pour changer le sens d'écoulement dissuadent les industriels d'utiliser ces procédés performants.

La demanderesse propose un procédé et un dispositif permettant d'utiliser un réacteur de craquage comportant une zone réactionnelle à écoulement descendant suivie d'une zone réactionnelle à écoulement ascendant, ce qui permet de cumuler les avantages d'une réaction performante et d'une séparation solide/gaz améliorée. Un tel dispositif peut par ailleurs être installé sur les unités existantes avec des coûts inférieurs à ceux dus aux modifications de sens de l'écoulement.

Plus précisément, l'invention a pour objet un procédé pour le craquage des charges d'hydrocarbures, la réaction de craquage ayant lieu en présence de catalyseur en lit entraîné ou fluidisé, les particules de catalyseur étant, après réaction, séparées de la phase gazeuse, régénérées et au moins en partie recyclées, procédé dans lequel la réaction de craquage se déroule dans deux zones réactionnelles successives sensiblement verticales, la charge étant introduite à la partie supérieure d'une première zone réactionnelle, puis une partie au moins du produit obtenu à la partie inférieure de ladite première zone est introduite dans une seconde zone réactionnelle où elle circule de manière ascendante.

La description du procédé sera faite à partir de la figure 1 sans que l'invention soit limitée à ce mode de réalisation.

Les figures 2 et 3 représentent des dispositifs associés audit procédé.

A la partie supérieure du réacteur tubulaire (1) d'axe sensiblement vertical est introduit, selon cet axe, le catalyseur (2) qui provient en partie au moins du réacteur (3) de régénération du catalyseur.

Les débits de particules du catalyseur entre le réacteur (3) et la première zone réactionnelle (4) sont ajustés par une différence de pression provoquée par exemple dans une vanne, ou tout autre moyen adéquat.

Le catalyseur entre avec une vitesse supérieure à 0,5 m/s et généralement supérieure à 1 m/s, pouvant aller jusqu'à 20 m/s plus généralement jusqu'à 5 m/s. La masse volumique apparente du catalyseur en suspension est alors d'environ 50 à 600 kg/m³.

La charge (5) préalablement chauffée à des températures comprises entre 100 et 250 °C est ensuite introduite au contact du catalyseur chaud en lit fluidisé, sous forme de fines gouttelettes de diamètre généralement compris entre 20 et 300 µm (micromètres), obtenues le plus souvent à partir de moyens connus d'atomisation.

Les charges d'hydrocarbures à traiter sont avantageusement constituées d'hydrocarbures lourds, c'est-à-dire présentant des points d'ébullition finaux de l'ordre de 400 °C, telles que des gazoles sous vide, mais aussi des huiles plus lourdes telles que des pétroles bruts et des résidus sous vide. Ces charges peuvent, le cas échéant, avoir reçu un traitement préalable, par exemple un hydrotraitement en présen-

ce de catalyseur de type Co-Mo. Des charges légères peuvent également être traitées, qui présentent des point d'ébullition inférieurs à 400 °C.

Les charges préférées pour le procédé selon l'invention contiennent des fractions bouillant normalement jusqu'à 700 °C et plus, et pouvant contenir des pourcentages élevés de produits asphaltiques, la teneur en carbone Conradson pouvant aller jusqu'à 4 % et même au-delà. Ces charges peuvent éventuellement être mélangées à des coupes d'hydrocarbures plus légères, telles que des LCO et HOO.

Dès son contact avec le catalyseur, la charge se vaporise. Elle est alors entraînée par le courant de catalyseur avec lequel elle s'écoule à co-courant descendant dans cette première zone réactionnelle (4) où s'effectue en partie le craquage (la vitesse de l'écoulement descendant dans le réacteur varie et est le plus souvent comprise entre 0,5 à 50 m/s et de préférence de 0,5 à 10 m/s).

Le produit obtenu à la partie basse de ladite première zone réactionnelle (4) est transféré, au moins en partie et de préférence en totalité, à la partie inférieure de la seconde zone réactionnelle (6) située dans le réacteur (7) à axe sensiblement vertical.

Ce transfert doit être effectué rapidement et les changements dans la direction de l'écoulement doivent être maîtrisés de façon à éviter la sédimentation des particules de catalyseur. L'invention propose également des dispositifs adaptés décrits plus loin (tubes en U, inclinés...).

Le milieu réactionnel s'écoule dans la seconde zone réactionnelle de manière ascendante, avec des vitesses généralement supérieures à 2 m/s et pouvant aller jusqu'à 50 m/s, et de préférence comprises entre 10 et 30 m/s.

Pour aider cet écoulement, il est possible (mais non obligatoire) d'introduire un fluide d'entraînement, à la partie inférieure du second réacteur (ou à proximité de cette partie, ce qui est équivalent). Ce fluide peut être un naphta ou plus généralement un liquide à point d'ébullition inférieur à celui de la charge, qui permet d'évacuer les calories de la zone réactionnelle. Selon l'invention, on peut avantageusement introduire, dans le milieu réactionnel entrant dans la seconde zone réactionnelle, une phase hydrocarbonée (8).

Cette introduction peut se faire soit à la partie inférieure de la seconde zone réactionnelle dans le milieu entrant dans cette zone, soit un peu en amont, c'est-à-dire dans le milieu réactionnel en cours de transfert entre les deux zones réactionnelles. La quantité de phase hydrocarbonée introduite par rapport à la quantité de charge introduite dans la première zone réactionnelle représente de 0 à 50 % en poids, et de préférence de 5 à 30 %.

La phase hydrocarbonée peut être constituée par une partie de la charge à traiter. Ce peut être également une charge légère, c'est-à-dire une charge de

point d'ébullition inférieur à 400 °C, et le plus souvent d'environ 180 °C à environ 380 °C.

Le produit obtenu à la partie supérieure de la zone réactionnelle (6) est transféré vers un moyen (9) de séparation solide/gaz pour obtenir, d'une part, la phase gazeuse (10) contenant les produits de craquage, et d'autre part le catalyseur.

Les particules de catalyseur séparées sont transférées vers au moins un réacteur (3) de régénération, où le coke est brûlé de façon classique, puis une partie au moins des particules est recyclée vers la première zone réactionnelle.

On peut dès maintenant souligner un avantage essentiel du procédé selon l'invention, qui consiste en ce que la séparation gaz/solide est effectuée sur un mélange plus dilué en catalyseur. On peut par exemple diminuer de 1,5 fois à 2,0 fois au minimum la teneur volumique en catalyseur du mélange entrant dans le séparateur (9), en injectant convenablement par exemple de 20 à 40 % en poids d'hydrocarbures légers (8) par rapport à la charge introduite en (5), par rapport à la teneur en catalyseur du mélange entrant dans le séparateur si celui-ci était positionné au bas de la première enceinte réactionnelle (1). Cela permet d'obtenir une meilleure efficacité de séparation.

Un autre objet de l'invention est un dispositif pour réaliser le procédé de craquage catalytique de charge d'hydrocarbures selon le procédé objet de l'invention. Le dispositif est décrit à partir des figures 2 et 3.

Ledit dispositif comporte un premier réacteur (20) à axe sensiblement vertical muni de moyen (21) pour l'introduction du catalyseur dans la partie supérieure du réacteur, de moyen (24) pour l'introduction de la charge à traiter atomisée dans la partie supérieure du réacteur, ledit moyen (24) étant situé au-dessous du moyen (21), et ledit réacteur étant muni également d'une ouverture disposée à la partie inférieure du réacteur et selon son axe, pour l'évacuation du produit obtenu, ledit dispositif comportant en outre un second réacteur (28) d'axe sensiblement vertical, muni à sa partie inférieure d'une ouverture pour l'introduction du produit obtenu à la partie inférieure du premier réacteur (20) et muni à sa partie supérieure d'une conduite (29) pour l'évacuation du produit obtenu à l'issue du traitement dans le second réacteur, ledit dispositif comportant également au moins une conduite (30) reliant les parties inférieures des premier et second réacteurs.

Il comprend les deux réacteurs successifs (20) et (28) d'axe sensiblement vertical, dont les parties inférieures sont reliées par une conduite (30).

Le catalyseur est introduit par des moyens (21) constitués généralement par une conduite (22) munie d'une vanne à glissière (23) disposées sur l'axe du réacteur.

La charge à traiter est introduite, sous forme atomisée, par des moyens (24), constitués généralement par une conduite (25) munie d'un moyen d'atomisa-

tion (26). Cette conduite débouche au-dessous de l'ouverture par laquelle est introduite le catalyseur, de façon à introduire la charge dans le catalyseur en mouvement descendant.

Le produit obtenu à la partie inférieure (27) du premier réacteur est transféré par la conduite (30) au second réacteur.

Pour des commodités de dessin, on a représenté sur les figures des réacteurs et conduite (30) de diamètre quasi identique, l'invention n'est pas limitée à ces modes de représentation.

La conduite (30) - ou les conduites éventuellement - doit permettre un transfert rapide et avec un faible dépôt de catalyseur solide.

La forme coudée représentée figure 2 convient parfaitement, on a alors un dispositif en U. La courbure, l'écartement entre les deux réacteurs sont alors calculés de façon à ce que le transfert soit effectué convenablement dans les conditions du procédé.

La figure 3 représente une conduite (30) inclinée vers le second réacteur, le transfert a lieu par entraînement. Cette configuration est particulièrement intéressante car elle se rapproche de la configuration actuelle des procédés de craquage catalytique, la charge étant injectée dans les procédés récents le plus généralement en (32) et/ou en (42). Dans ces procédés selon l'art antérieur les parties (20) et (30) ne sont alors pas des zones réactionnelles et jouent un rôle purement fonctionnel dans le transport du catalyseur. Il est possible de maintenir en place dans la partie (28) un ou des moyens (42) d'injection-atomisation de la charge d'hydrocarbures, ce qui permet d'injecter éventuellement une fraction d'hydrocarbures à convertir dans la partie ascendante.

Lesdits moyens (42) peuvent être constitués simplement par une conduite munie de moyen d'injection et disposée par exemple dans la partie basse du second réacteur (conduite (42) et/ou (32) représentée figure 3) ou à proximité de cette partie. De préférence, lesdits moyens sont constitués par des aérateurs (34) disposés sur la conduite (30) de façon à ce que la direction de l'injection suive le mouvement du catalyseur (injection sensiblement tangentielle). Ce mode de réalisation permet de réduire de façon importante les dépôts.

Les moyens cités peuvent évidemment être combinés.

Le dispositif peut également comporter à la partie inférieure du second réacteur (28) ou à proximité, une conduite (33) pour l'introduction d'un fluide d'entraînement. Ce fluide peut être par exemple un hydrocarbure de préférence liquide ou gazeux, de l'eau ou un gaz inerte tel par exemple l'azote.

Le milieu réactionnel (35) s'élève dans le réacteur (28), en est évacué à la partie supérieure par une conduite (29) pour être dirigé vers un séparateur gaz/solide puis vers un réacteur de régénération du catalyseur. Par une conduite reliant lesdits réacteurs

au premier réacteur de craquage, une partie au moins du catalyseur est recyclée.

Revendications

1 - Procédé de craquage de charge d'hydrocarbures, au contact de catalyseur en lit entraîné ou fluidisé, les particules de catalyseur étant après réaction séparées de la phase gazeuse, régénérées et au moins en partie recyclées, ledit procédé étant caractérisé en ce que la réaction de craquage se déroule dans deux zones réactionnelles successives sensiblement verticales, la charge s'écoulant depuis le haut vers le bas de la première zone, puis, une partie au moins du produit obtenu à l'issue de ladite première zone est introduit dans une seconde zone réactionnelle où il circule de manière ascendante.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la totalité du produit obtenu à l'issue de la première zone est introduit dans la seconde zone réactionnelle.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la charge entrant dans la zone réactionnelle descendante est constituée par des hydrocarbures lourds.

4 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la charge entrant dans la zone réactionnelle descendante est constituée par des hydrocarbures légers à point d'ébullition inférieur à 400 °C.

5 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une phase hydrocarbonée est introduite dans le milieu réactionnel entrant dans la seconde zone réactionnelle.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée est identique à la charge à traiter.

7 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée est une phase légère à point d'ébullition inférieur à 400 °C.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la phase hydrocarbonée est une phase légère à point d'ébullition compris entre 180 et 380 °C.

9 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que la quantité de phase hydrocarbonée introduite représente 0 à 50 % du volume de la charge introduite dans la première zone réactionnelle.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que cette quantité va de 5 à 30 % du volume de la charge.

11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un fluide d'entraînement est introduit à la partie inférieure de la seconde zone réactionnelle.

12 - Dispositif pour le craquage catalytique de charge d'hydrocarbures, comportant un premier réacteur (20) d'axe sensiblement vertical muni de moyen

(21) pour l'introduction du catalyseur dans la partie supérieure du réacteur, de moyen (24) pour l'introduction de la charge atomisée dans la partie supérieure du réacteur et situé en-dessous du moyen (21), ledit réacteur (20) étant muni également d'une ouverture pour l'évacuation du produit obtenu et disposée à la partie inférieure du réacteur selon son axe, ledit dispositif étant caractérisé en ce qu'il comporte en outre un second réacteur (28) d'axe sensiblement vertical, muni à sa partie inférieure d'une ouverture pour l'introduction du produit obtenu à la partie inférieure du premier réacteur (20) et muni à sa partie supérieure d'une conduite (29) pour l'évacuation du produit obtenu à l'issue du traitement dans ledit second réacteur, lesdits premier et second réacteurs (20) et (28) étant reliés à leur partie inférieure par au moins une conduite (30).

13 - Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens (32) et/ou (42) pour l'introduction d'une phase hydrocarbonée dans le milieu réactionnel du second réacteur.

14 - Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que les moyens d'introduction d'une phase hydrocarbonée sont constitués par au moins une conduite (32) disposée à la partie inférieure du second réacteur.

15 - Dispositif selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte des moyens (33) pour l'introduction d'un fluide d'entraînement à la partie inférieure du second réacteur (28).

35

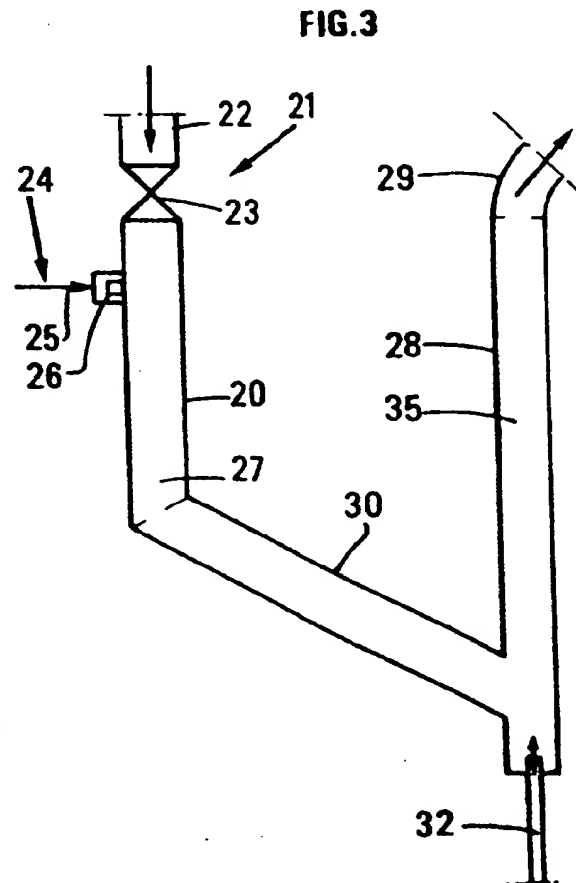
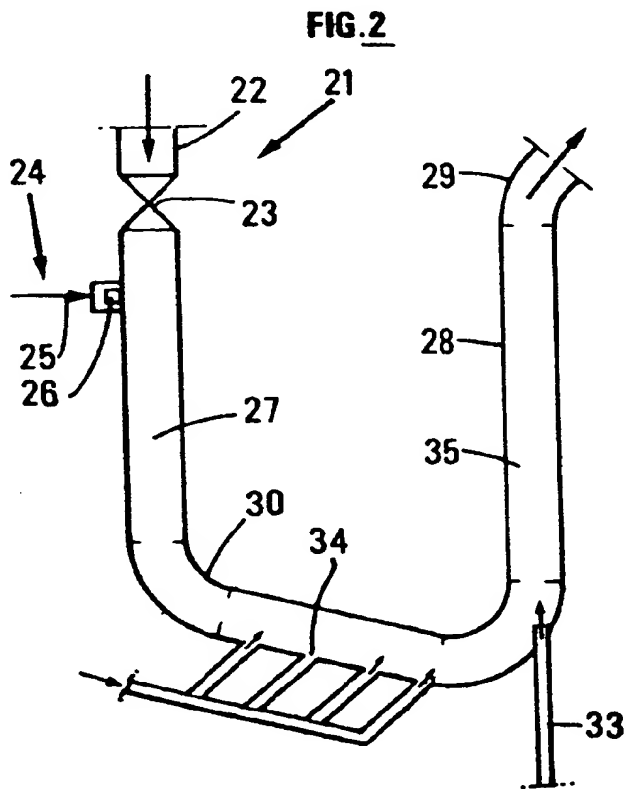
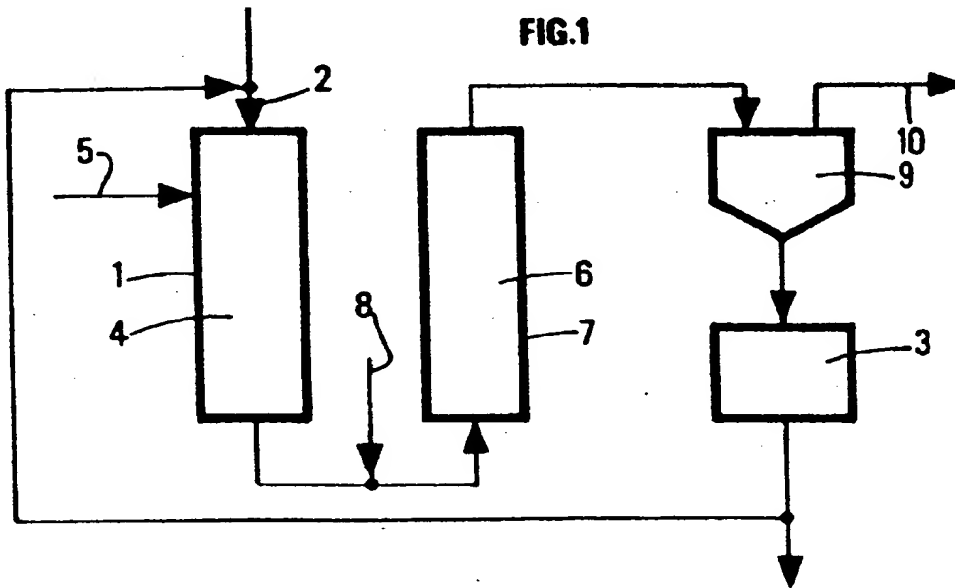
40

45

50

55

5





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 1080

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D,A	US-A-4 385 985 (MOBIL OIL) * revendications 1-9; figure 1 *	1-15	C10G11/18 C10G51/02
A	US-A-3 607 730 (PULLMAN INC.) ---	1-15	
A	BE-A-539 185 (ESSO) * le document en entier *	1-15	
A	EP-A-0 326 478 (TOTAL FRANCE) * revendications 1-15; figure 1 *	1-15	
A	US-A-3 826 738 (ZENZ ET AL.) * figures 1,3 *	1-15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C10G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 15 JUIN 1993	Examinateur MICHIELS P.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 150 (11.92) (P0402)

